

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-317152

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

C09D183/02

C09D 5/00

C09D183/06

C09D183/08

H04N 5/72

(21)Application number : 2001-231141

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.2001

(72)Inventor : OHATA KOICHI
YOSHIHARA TOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 2001039558

Priority date : 16.02.2001

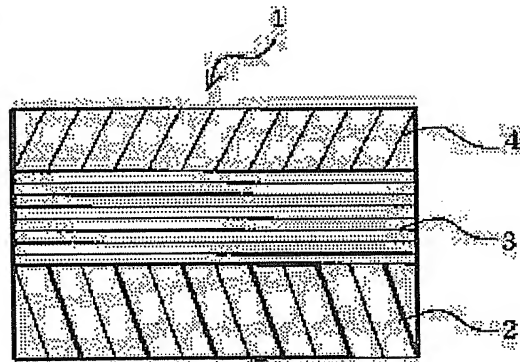
Priority country : JP

(54) COATING AGENT HAVING LOW REFRACTIVE INDEX AND REFLECTION PREVENTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating agent having a low refractive index, and a reflection preventive film which has abrasion resistance and contains a layer having a low refractive index for preventing the film from being stained by a fingerprint for example.

SOLUTION: The coating agent having a low refractive index and the reflection preventive film containing a layer having a low refractive index comprises hollow silica particles having an average particle size of 0.5-200 nm and a refractive index of 1.44-1.34 which is added in a copolymer comprising $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}'_m\text{Si}(\text{OR})_{4-m}$ or a copolymer matrix further comprising $\text{R}''_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ (wherein R is an alkyl group; R' is a fluorine-containing substituent group; R'' is a substituent group having a vinyl group or at least one functional group of an amino group, an epoxy group, a chloro group, a methacryloxy group, an acryloxy group and an isocyanato group; and m and n are each a substitution number), wherein the copolymer is a composition of any of an organic silicon compound or its copolymer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-317152

(P2002-317152A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 183/02

C 0 9 D 183/02

4 J 0 3 8

5/00

5/00

Z 5 C 0 5 8

183/06

183/06

183/08

183/08

H 0 4 N 5/72

H 0 4 N 5/72

A

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-231141(P2001-231141)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

(22) 出願日 平成13年7月31日(2001. 7. 31)

東京都台東区台東1丁目5番1号

(31) 優先権主張番号 特願2001-39558(P2001-39558)

(72) 発明者 大畑 浩一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(32) 優先日 平成13年2月16日(2001. 2. 16)

(72) 発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL032 DL052 DL082

DL102 HA446 NA19 PB08

PB09 PC08

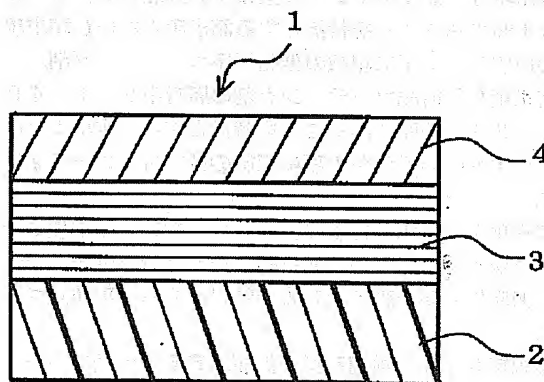
5C058 BA30 DA01

(54) 【発明の名称】 低屈折率コーティング剤および反射防止フィルム

(57) 【要約】

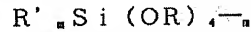
【課題】本発明は、低屈折率コーティング剤、および耐擦過性を有し、また指紋などの汚れの付着を防止した低屈折率層を有する反射防止フィルムを提供する。

【解決手段】有機珪素化合物、又はその重合体のいずれかからなる組成物である $Si(OR)_4$ と $R'Si(OR)_3$ からなる共重合体、または、さらに $R''Si(OR)_4$ を含んでなる共重合体マトリックス[但し、 R はアルキル基、 R' はフッ素含有置換基、 R'' はビニル基、もしくはアミノ基、エポキシ基、クロル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イソシアナート基などの官能基のうち少なくとも1つを有する置換基、 m 、 n は置換数である j 中に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤及び低屈折率層を有する反射防止フィルムである。



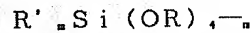
【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Aと、一般式(2)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Bとの共重合体からなるマトリックス中 *

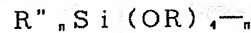


(但し、R'はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であり、mは置換数である)

【請求項2】一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Aと、一般式(2)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Bと、さらに一般式(3)で示される有機*



(但し、R'はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であり、mは置換数である) *



(但し、R''はビニル基、もしくはアミノ基、エポキシ基、クロル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イソシアナート基などの官能基のうち少なくとも1つを有する置換基、Rはアルキル基であり、nは置換数である)

【請求項3】前記組成物Aと組成物Bの混合モル比が、モル%で表したとき50:50~99:1であることを特徴とする請求項1記載の低屈折率コーティング剤。

【請求項4】前記組成物A、組成物B、組成物Cの混合モル比が、モル%で表したとき50~95:20~1:30~1であることを特徴とする請求項2記載の低屈折率コーティング剤。

【請求項5】前記中空シリカ微粒子の添加量が、5~95wt%であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤。

【請求項6】前記コーティング剤の屈折率が、1.40~1.34の範囲であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤。

【請求項7】透明基材上に、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤を塗布し、低屈折率層を設けたことを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項8】前記透明基材と低屈折率層との間にハードコート層を設けたことを特徴とする請求項7記載の反射防止フィルム。

【請求項9】前記ハードコート層が、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性モノマーを主成分とする重合体からなることを特徴とする請求項8記載の反射防止フィルム。

【請求項10】前記ハードコート層の低屈折率層を設ける面を表面処理したことを特徴とする請求項8または9記載の反射防止フィルム。

*に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤。



(但し、Rはアルキル基である)



*珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Cの共重合体からなるマトリックス中に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤。



(但し、Rはアルキル基である)



*、mは置換数である)



【請求項11】前記表面処理が、アルカリ処理であることを特徴とする請求項10記載の反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低屈折率コーティング剤、およびこの低屈折率コーティング剤を透明基材上に設けたディスプレイ(液晶ディスプレイ、CRTディスプレイ、プロジェクションディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等)の表示画面表面に適用される反射防止フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】多くのディスプレイは、室内外を問わず外光などが入射するような環境下で使用される。この外光などの入射光は、ディスプレイ表面等において正反射され、反射像が表示光と混合し表示品質を低下させ、表示画像を見にくくしている。特に、最近のオフィスのOA化に伴い、コンピューターを使用する頻度が増し、ディスプレイと相対していることが長時間化した。これにより反射像等による表示品質の低下は、目の疲労など健康障害等を引き起こす要因とも考えられている。更には、近年ではアウトドアライフの普及に伴い、各種ディスプレイを室外で使用する機会が益々増える傾向にあり、表示品質をより向上して表示画像を明確に認識できるように要求が出てきている。これらの要求を満たす為の例として、透明プラスチックフィルム基材の表面に透明な微粒子を含むコーティング層を形成し、凹凸状の表面により外光を乱反射させることが知られている。

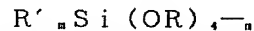
【0003】これとは別に、透明プラスチックフィルム基材の表面に、金属酸化物などから成る高屈折率層と低屈折率層を積層した、あるいは無機化合物や有機フッ素化合物などの低屈折率層を単層で形成した可視光の広範囲にわたり反射防止効果を有する反射防止フィルムをディスプレイ表面に貼り合わせる等して利用することが知

られている。

【0004】上記の金属化合物などから成る高屈折率層と低屈折率層を積層した、あるいは無機化合物や有機フッ素化合物などの低屈折率層を単層で形成した反射防止層は、一般的に、PVD (Physical Vapor Deposition) 法(真空蒸着法、反応性蒸着法、イオンビームアシスト法、スパッタリング法、イオンブレーティング法等)、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等のドライコーティング法により形成される。このようなドライコーティング法は、基材の大きさが限定され、又、連続生産には適さなく、生産コストが高いという欠点がある。

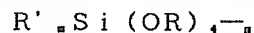
【0005】そこで、大面積化、および連続生産ができ、低コスト化が可能なウエットコーティング法(ディップコーティング法、スピンコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、エアドクターコーティング法、ブレードコーティング法、ワイヤドクターコーティング法、ナイフコーティング法、リバーコートコーティング法、トランスファロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キスクーティング法、キャストコーティング法、スロットオリフィスコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等)による反射防止フィルムの生産が注目されている。ウエットコーティング法による低屈折率層を得る手段としては、①屈折率の低いフッ素元素を含有する材料を用いる手法と、②層中に空孔を設け、空気の混入により屈折率を低くする手法とに大別される。

【0006】上記の手法により、低屈折率層を構成する具体的な材料としては、フッ素含有有機材料、低屈折率の微粒子等が挙げられ、これらの材料を単独に、あるいは組み合わせることが提案されている。例えば、特開平2-19801号公報には、フッ素含有有機材料を用いることが提案されている。特開平6-230201号公報には、フッ素含有有機材料と低屈折率微粒子を用いることが提案されている。特開平7-331115号公報

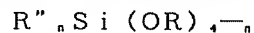


(但し、R' はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であり、mは置換数である)

【0010】請求項2に係る発明は、一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Aと、一般式(2)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Bと、さらに一般式



(但し、R' はフッ素含有置換基、Rはアルキル基であり、mは置換数である)



(但し、R'' はビニル基、もしくはアミノ基、エポキシ基、クロル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、イソシアナート基などの官能基のうち少なくとも1つを有

※には、フッ素含有有機材料とアルコキシシランを用いることが提案されている。特開平8-211202号公報には、アルコキシシランと低屈折率微粒子を用いることが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この反射防止フィルムの最外層に使用する低屈折率層は、屈折率が低いことはもちろん、擦過などによる傷が付きにくいことが必要である。また、人が使用するにあたって、指紋、皮脂、汗、化粧品などの汚れが付着することを防止し、また、付着しても容易に拭き取れるようにしなければならない。しかし、従来技術においての低屈折率層は、屈折率、機械強度、防汚性の特性を全て満足することが出来ない。これらの特性を全て満たしていなければ、実用上、低屈折率層の単層を有する反射防止フィルムに使用することは出来ない。

【0008】本発明は、以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、屈折率が非常に低く、擦過などによる低屈折率層の表面に傷が付きにくく、低屈折率層の剥離がなく、また、低屈折率層の表面に、指紋、皮脂、汗、化粧品などの汚れが付着することを防止し、付着しても容易に拭き取れるようにする低屈折率層の単層を有する反射防止フィルムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1に係る発明は、一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Aと、一般式(2)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Bとの共重合体からなるマトリックス中に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤。



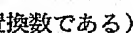
(但し、Rはアルキル基である)



※(3)で示される有機珪素化合物、もしくはこの有機珪素化合物の重合体のいずれかからなる組成物Cの共重合体からなるマトリックス中に、平均粒径0.5~200nm、屈折率1.44~1.34の中空シリカ微粒子を添加したことを特徴とする低屈折率コーティング剤。



(但し、Rはアルキル基である)



する置換基、Rはアルキル基であり、nは置換数である)

【0011】請求項3に係る発明は、請求項1記載の低

屈折率コーティング剤において、前記組成物Aと組成物Bの混合モル比が、モル%で表したとき50:50~99:1であることを特徴とする。

【0012】請求項4に係る発明は、請求項2記載の低屈折率コーティング剤において、前記組成物A、組成物B、組成物Cの混合モル比が、モル%で表したとき50~95:20~1:30~1であることを特徴とする。

【0013】請求項5に係る発明は、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤において、前記中空シリカ微粒子の添加量が、5~95 wt%であることを特徴とする。

【0014】請求項6に係る発明は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤において、前記コーティング剤の屈折率が、1.40~1.34の範囲であることを特徴とする。

【0015】請求項7に係る発明は、透明基材上に、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の低屈折率コーティング剤を塗布し、低屈折率層を設けたことを特徴とする反射防止フィルムである。

【0016】請求項8に係る発明は、請求項7記載の反射防止フィルムにおいて、前記透明基材と低屈折率層との間にハードコート層を設けたことを特徴とする。

【0017】請求項9に係る発明は、請求項8記載の反射防止フィルムにおいて、前記ハードコート層が、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する多官能性モノマーを主成分とする重合体からなることを特徴とする。

【0018】請求項10に係る発明は、請求項8または9記載の反射防止フィルムにおいて、前記ハードコート層の低屈折率層を設ける面を表面処理したことを特徴とする。

【0019】請求項11に係る発明は、請求項10記載の反射防止フィルムにおいて、前記表面処理が、アルカリ処理であることを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。図1は、本発明の反射防止フィルムの一実施形態を示す断面図である。図に示すように、透明プラスチックフィルム基材2上の少なくとも片面に、ハードコート層3、低屈折率層4を形成した場合の反射防止フィルム1である。また、図2は、図1に示した本発明の反射防止フィルムの低屈折率層4からなるマトリックス5中に中空シリカ微粒子6が添加されている構成を示した低屈折率層の拡大断面図である。

【0021】透明プラスチックフィルム基材2としては、種々の有機高分子からなる基材をあげることができる。通常、光学部材として使用される基材は、透明性、屈折率、分散などの光学特性、さらには耐衝撃性、耐熱性、耐久性などの諸物性の点から、ポリオレフィン系(ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル系(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレ

ート等)、ポリアミド系(ナイロン-6、ナイロン-66等)、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、アクリル、セルロース系(トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、セロファン等)等、あるいはこれらの有機高分子の共重合体などからなっている。

【0022】これらの透明プラスチックフィルム基材を構成する有機高分子に、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤、酸化防止剤、難燃剤等を含有させたものも使用することができる。また、この透明プラスチックフィルム基材としては、単層、あるいは複数の有機高分子を積層したものでも良い。また、その厚みは、特に限定されるものではないが、70~200μmが好ましい。

【0023】ハードコート層3は、透明プラスチック基材表面の硬度を向上させ、鉛筆等の荷重のかかる引っ掻きによる傷を防止し、また、透明プラスチックフィルム基材の屈曲による反射防止層のクラック発生を抑制することができ、反射防止フィルムの機械的強度が改善できる。ハードコート層は1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を含有する多官能性モノマーを主成分とする重合体からなる。多官能性モノマーとしては、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールビスβ-(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアネートジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、2, 3-ビス(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシメチル[2, 2, 1]ヘプタン、ポリ1, 2-ブタジエンジ(メタ)アクリレート、1, 2-ビス(メタ)アクリロイルオキシメチルヘキサン、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカンエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、10-デカンジオール(メタ)アクリレート、3, 8-ビス(メタ)アクリロイルオキシメチルトリシクロ[5, 2, 10]デカン、水素添加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(メタ)アクリロイルオキシメチルシクロヘキサン、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)ア

ア、アルミニウムアセトナート、ジブチルスズラウレート、オクチル酸スズ化合物、メタンスルホン酸、トリクロロメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフロロ酢酸等が例示でき、それらを単独に、或いは2種類以上併せて用いてもよい。

【0029】上記の有機珪素化合物から成るマトリックス中に、中空シリカ微粒子を添加することにより、低屈折率化が可能となる。中空シリカ微粒子は内部に空気を含有しているために、それ自身の屈折率は、通常のシリカ（屈折率 $=1.46$ ）と比較して著しく低い（屈折率 $=1.44\sim1.34$ ）中空シリカ微粒子は、多孔性シリカ微粒子を有機珪素化合物等で表面を被覆し、その細孔入口を閉塞して作製される。また、この中空シリカ微粒子をマトリックス中に添加した場合、このシリカ微粒子は中空であるために、マトリックスがシリカ微粒子内部に浸漬することが無く、屈折率の上昇を防ぐことが出来る。中空シリカ微粒子の平均粒径は、 $0.5\sim200\text{ nm}$ の範囲内であれば良い。この平均粒径が 200 nm よりも大きくなると、低屈折率層の表面においてレイリー散乱によって光が散乱され、白っぽく見え、その透明性が低下する。また、この平均粒径が 0.5 nm 未満であると、中空シリカ微粒子が凝集しやすくなってしま

う。

【0030】前記コーティング溶液は、通常、揮発性溶媒に希釈して塗布される。希釈溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、組成物の安定性、ハードコート層に対する濡れ性、揮発性などを考慮して、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のグリコールエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。また、溶媒は1種類のみならず2種類以上の混合物として用い

ることも可能である。

【0031】前記低屈折率コーティング剤は、ウェットコーティング法（ディップコーティング法、スピンコーティング法、フローコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、エアドクターコーティング法、ブレードコーティング法、ワイヤードクターコーティング法、ナイフコーティング法、リバースコーティング法、トランスファロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キスコーティング法、キャストコーティング法、

スロットオリフィスコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等）により表面処理を行ったハードコート層上に塗工される。塗工後、加熱乾燥により塗膜中の溶媒を揮発させ、その後、加熱、加湿、紫外線照射、電子線照射等を行い塗膜を硬化させる。本発明の低屈折率コーティング剤を用いて形成された低屈折率層の屈折率は、前記透明プラスチックフィルム基材、ハードコート層のいずれの屈折率よりも低い値であり、また、この低屈折率層の厚さ（ d ）は、低屈折率層の屈折率を n とすると、 $nd=\lambda/4$ であることが好ましい。

【0032】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0033】〈実施例1〉

（ハードコート層の形成）透明プラスチックフィルム基材としてTACフィルム（厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。また、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、およびペンタエリスリトールテトラアクリレートを用いてハードコート層用の塗布液を調整した。このハードコート層用塗布液をマイクログラビア法を用いてTACフィルム上に膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ で塗布し、 120 W のメタルハライドランプを 20 cm の距離から 10 sec. 照射することにより、ハードコート層を形成した。

（表面処理）上記のハードコート層を形成したTACフィルムを、 50°C に加熱した 1.5 N-NaOH 水溶液に2分間浸漬しアルカリ処理を行い、水洗後、その後、 $0.5\text{ wt}\%-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液に室温で30秒間浸漬し中和させ、水洗、乾燥を行った。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を $95\text{ mol}\%$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を $5\text{ mol}\%$ で混合したマトリックスに対して、平均粒径 60 nm 、屈折率 1.36 の中空シリカ微粒子を $50\text{ wt}\%$ 添加し、 1.0 N-HCl を触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。上記表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いてコーティング溶液を膜厚 100 nm で塗布し、 120°C で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0034】〈実施例2〉

ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ （A）と、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ （B）の混合モル%を $20:80$ 、 $80:20$ 、 $95:5$ とした3種類のマトリックスに対して、平均粒径 60 nm 、屈折率 1.36 の中空シリカ微粒子を $50\text{ wt}\%$ 添加し、 1.0 N-HCl を触媒に用いた3種類の低屈折率コーティング剤を作製した。上記で作製したアルカリ処理を

行ったハードコート層付きTACフィルム基材上にマイクログラビア法を用いて膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて3種類の低屈折率コーティング剤を各々膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0035】〈実施例3〉ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を95mol%、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5mol%で混合したマトリックスに対して、平均粒径60nm、屈折率1.36の中空シリカ微粒子の添加量を5、10、50、75wt%とした4種類を、1.0N-HClを触媒に用いた4種類の低屈折率コーティング剤を作製した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて4種類の低屈折率コーティング剤を各々膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0036】〈実施例4〉ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を90mol%、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5mol%、 $\text{OCN}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5mol%で混合したマトリックスに対して、平均粒径60nm、屈折率1.36の中空シリカ微粒子を30wt%添加し、1.0N-HClを触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。上記表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いてコーティング溶液を膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0037】〈比較例1〉

ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を95mol%、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を5mol%で混合し、1.0N-HClを触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて低屈折率コーティング剤を膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0038】〈比較例2〉

ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を100mol%としたマトリックスに対して、平均粒径60nm、

屈折率1.36の中空シリカ微粒子を50wt%添加し、1.0N-HClを触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて低屈折率コーティング剤を膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

【0039】〈比較例3〉

ハードコート層の形成、および表面処理は実施例1と同一である。

（低屈折率層の作製） $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を100mol%としたマトリックスに対して、平均粒径60nm、屈折率1.36の中空シリカ微粒子を10wt%添加し、1.0N-HClを触媒に用いた低屈折率コーティング剤を作製した。実施例1と同一の表面処理を行ったハードコート層を形成したTACフィルム上にマイクログラビア法を用いて低屈折率コーティング剤を膜厚100nmで塗布し、120℃で1分間乾燥を行うことにより、低屈折率層を形成した。

20 【0040】上記の実施例、比較例において、各種物性評価方法と結果（表1～3）を以下に示す。

（a）光学特性

（a）-1 反射率測定：フィルム面をサンドペーパーでこすり、艶消しの黒色塗料を塗布した後、波長550nmの光の入射角5°での片面の反射率を測定した。

【0041】（b）防汚性

（b）-1 接触角測定：接触角計〔CA-X型：協和界面科学（株）製〕を用いて、乾燥状態（20℃-65%RH）で直径1.8μmの液滴を針先に作り、これを基材（固体）の表面に接触させて液滴を作った。接触角とは、固体と液体が接する点における液体表面に対する接線と固体表面がなす角で、液体を含む方の角度で定義した。液体には、蒸留水を使用した。

（b）-2 油性ペンの拭き取り性：基材表面に付着した油性ペンをセルロース製不織布〔ベンコットM-3：旭化成（株）製〕で拭き取り、その取れ易さを目視判定を行った。判定基準を以下に示す。

○：油性ペンを完全に拭き取ることが出来る。

△：油性ペンの拭き取り跡が残る。

×：油性ペンを拭き取ることが出来ない。

（b）-3 指紋の拭き取り性：基材表面に付着した指紋をセルロース製不織布〔ベンコットM-3：旭化成（株）製〕で拭き取り、その取れ易さを目視判定を行った。判定基準を以下に示す。

○：指紋を完全に拭き取ることが出来る。

△：指紋の拭き取り跡が残る。

×：指紋の拭き取り跡が拡がり、拭き取ることが出来ない。

【0042】（c）機械強度

（c）-1 耐擦傷性：基材表面をスチールウール〔ボ

ンスター#0000：日本スチールウール（株）製〕により250g/cm²で20回擦り、傷の有無を目視判定を行った（スチールウール試験）。判定基準を以下に示す。

○：傷を確認することが出来ない。

△：数本傷を確認できる。

×：傷が多数確認できる。

（c）-2 密着性：基材表面を1mm角100点カット後、粘着セロハンテープ〔ニチバン（株）製工業用2＊

＊4mm巾セロテープ（登録商標）〕による剥離の有無を目視判定を行った（クロスカットテープピール試験）。

【0043】〈各種物性評価結果〉表1に実施例1、3および比較例1、2の評価結果を、表2に実施例2の評価結果を、また表3に実施例3の評価結果をそれぞれ示す。

【0044】

【表1】

実施例	光学特性		防汚性		機械強度	
	反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスカットテープ ピール試験)
実施例1	0.83	109.8	○	○	○	0/100
実施例4	1.35	109.8	○	○	○	0/100
比較例1	1.78	109.8	○	○	○	0/100
比較例2	1.00	34.6	×	×	○	0/100
比較例3	2.19	78.5	×	×	○	0/100

【0045】

※20※【表2】

実施例2	A	B	光学特性		防汚性		機械強度	
			反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスカットテープ ピール試験)
	20	80	0.32	109.9	○	○	×	48/100
	80	20	0.65	109.8	○	○	△	10/100
	85	5	0.83	109.8	○	○	○	0/100

【0046】

★ ★【表3】

実施例3	中空シリカ 微粒子 添加量 (wt%)	光学特性		防汚性		機械強度	
		反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスカットテープ ピール試験)
	5	1.64	109.2	○	○	○	0/100
	10	1.41	109.8	○	○	○	0/100
	50	0.83	109.9	○	○	○	0/100
	75	0.71	110.3	○	○	△	10/100

【0047】

【発明の効果】本発明は、透明プラスチックフィルム基材上の少なくとも片面に、多官能性モノマーを主成分とする重合体からなるハードコート層を設け、その表面をアルカリ処理などの前処理を行い、その後、ハードコート層上に有機珪素化合物組成物中に、中空シリカ微粒子を含む低屈折率コーティング剤からなる低屈折率層を形成していることから、屈折率が非常に低く、擦過などによる低屈折率層の表面に傷が付にくく、低屈折率層の剥離がなく、また、低屈折率層の表面に、指紋、皮脂、汗、化粧品などの汚れが付着することを防止し、付着しても容易に拭き取れるようにする低屈折率層の単層を有

する反射防止フィルムが得られる。

【図面の簡単な説明】

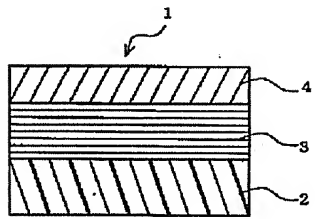
【図1】本発明の反射防止フィルムの一例を示す断面図である。

【図2】本発明の低屈折率層の断面図である。

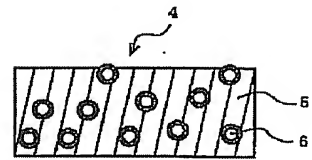
【符号の説明】

- 1・・・反射防止フィルム
- 2・・・透明プラスチックフィルム基材
- 3・・・ハードコート層
- 4・・・低屈折率層
- 5・・・マトリックス
- 6・・・中空シリカ微粒子

【図 1】



【図 2】



* NOTICES *

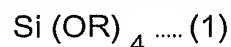
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

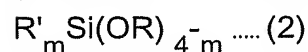
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An organosilicon compound shown by a general formula (1), or the constituent A which consists of either of the polymers of this organosilicon compound. In a matrix which consists of a copolymer with an organosilicon compound shown by a general formula (2), or the constituent B which consists of either of the polymers of this organosilicon compound, Mean particle diameter of 0.5-200 nm, a low-refractive-index coating agent adding hollow silica particles of the refractive indices 1.44-1.34.

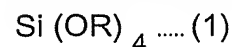


(However, R is an alkyl group)

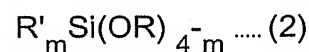


(However, R' is a fluoride content substituent, R is an alkyl group, and m is the number of substitution)

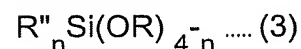
[Claim 2] An organosilicon compound shown by a general formula (1), or the constituent A which consists of either of the polymers of this organosilicon compound. An organosilicon compound shown by a general formula (2), or the constituent B which consists of either of the polymers of this organosilicon compound. In a matrix which consists of a copolymer of an organosilicon compound furthermore shown by a general formula (3), or the constituent C which consists of either of the polymers of this organosilicon compound, Mean particle diameter of 0.5-200 nm, a low-refractive-index coating agent adding hollow silica particles of the refractive indices 1.44-1.34.



(However, R is an alkyl group)



(However, R' is a fluoride content substituent, R is an alkyl group, and m is the number of substitution)



(However, a substituent and R in which R" has at least one of functional groups, such as a vinyl group or an amino group, an epoxy group, the Krol group, a meta-KURIROKISHI group, an acryloxy group, and an isocyanate group, are an alkyl group, and n is the number of substitution)

[Claim 3]a mixed mole ratio of said constituent A and the constituent B -- mol % -- a table -- the bottom -- the time -- 50:50-99:1 -- it is -- things -- the feature -- carrying out -- being according to claim 1 -- a low refractive index -- a coating agent .

[Claim 4]a mixed mole ratio of said constituent A, the constituent B, and the constituent C -- mol % -- a table -- the bottom -- the time -- 50-95:20-1:30-1 -- it is -- things -- the feature -- carrying out -- being according to claim 2 -- a low refractive index -- a coating agent .

[Claim 5]The low-refractive-index coating agent according to any one of claims 1 to 4, wherein an addition of said hollow silica particles is 5 - 95wt%.

[Claim 6]The low-refractive-index coating agent according to any one of claims 1 to 5, wherein ranges of a refractive index of said coating agent are 1.40-1.34.

[Claim 7]An acid-resisting film having applied the low-refractive-index coating agent according to any one of claims 1 to 6, and providing a low refractive index layer on a transparent base material.

[Claim 8]The acid-resisting film according to claim 7 providing a hard court layer between said transparent base material and a low refractive index layer.

[Claim 9]The acid-resisting film according to claim 8, wherein said hard court layer consists of a polymer which uses as the main ingredients a polyfunctional monomer which has a (meth)acryloyloxy group.

[Claim 10]The acid-resisting film according to claim 8 or 9 carrying out the surface treatment of the field in which a low refractive index layer of said hard court layer is provided.

[Claim 11]The acid-resisting film according to claim 10, wherein said surface treatment is alkali treatment.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]the display (a liquid crystal display.) on which this invention provided a low-refractive-index coating agent and this low-refractive-index coating agent on the transparent base material It is related with the acid-resisting film applied to the display screen surfaces, such as a CRT display, a projection display, a plasma display, and an EL display.

[0002]

[Description of the Prior Art]Many displays are used under the environment where outdoor daylight etc. enter regardless of the outside of the interior of a room. In a display surface etc., regular reflection of the incident light, such as this outdoor daylight, is carried out, a reflected figure is mixed with display light, and it reduces display quality, and makes the display image hard to see. Facing especially the increase of frequency which uses a computer, and a display with automation of the latest office long-time-ized. Thereby, deterioration of the display quality by a reflected figure etc. is considered to be also a factor which causes health disturbance, such as fatigue of eyes, etc. In recent years, it is in the tendency whose opportunity to use various displays outside of a room increases increasingly with the spread of outdoor lives, and the demand which improves display quality more and can recognize a display image clearly has come out. The coating layer which contains transparent particles on the surface of a transparent plastic film base material as an example for filling these demands is formed, and carrying out scattered reflection of the outdoor daylight by the rugged form surface is known.

[0003]. Apart from this, laminated the high refractive index layer and low refractive index layer which comprise a metallic oxide etc. on the surface of the transparent plastic film base material. Or pasting together to a display surface the acid-resisting film which the visible light which formed low refractive index layers, such as an inorganic compound and an organic fluorine compound, by the monolayer reaches far and wide, and has the acid-resisting effect, and using it is known.

[0004]Laminated the high refractive index layer and low refractive index layer which comprise the above-mentioned metallic compounds etc., or the antireflection layer which formed low refractive index layers, such as an inorganic compound and an organic fluorine compound, by the monolayer, general -- the PVD (Physical Vapor Deposition) method (a vacuum deposition method.) It is formed by the dry coating methods, such as the CVD (Chemical Vapor Deposition) methods, such as a reactive deposition method, ion beam assist method, sputtering process, and the ion plating method. The size of a substrate is limited, and such a dry coating method is not suitable for a mass production, and has the fault that a production cost is high.

[0005]then, the wet coating method (the dip-coating method.) in which large-area-izing and a mass production can be performed and in which low-cost-izing is possible The spin coating method, the flow coating method, a spray coating method, The roll coating method, the gravure-roll-coating method, an exhaust air doctor coating method, A braid coating method, a wire doctor coating method, a knife coating method, A reverse coating method, the galvanized iron SUFA roll coating method, the micro gravure coating method, Production of the acid-resisting film by kis coating method, the cast coating method, slot orifice coating method, the calender coating method, a die coating method, etc. attracts attention. It is divided roughly into the technique using the material which contains a fluorine element with low ** refractive index as a means to obtain the low refractive index layer by a wet coating method, and the technique of establishing a hole into ** layer and making a refractive index low by mixing of air.

[0006]By the above-mentioned technique, as a concrete material which constitutes a low refractive index layer, the particles of fluoride content organic materials and a low refractive index, etc. are mentioned, and combining such materials independently is proposed. For example, using fluoride content organic materials is proposed by JP,2-19801,A. Using fluoride content organic materials and low-refractive-index particles is proposed by JP,6-230201,A. Using fluoride content organic materials and alkoxysilane is proposed by JP,7-331115,A. Using alkoxysilane and low-refractive-index particles is proposed by JP,8-211202,A.

[0007]

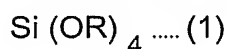
[Problem(s) to be Solved by the Invention]The low refractive index layer used for the outermost layer of this acid-resisting film needs not to attach the crack by scratch etc. easily as well as a refractive index being low. Even if it prevents and adheres that dirt, such as a fingerprint, sebum, sweat, and cosmetics, adheres, it must enable it to wipe off easily, when people use it. However, the low refractive index layer in conventional technology cannot satisfy all the characteristics of a refractive index, mechanical strength, and antifouling property. If all of these characteristics are not filled, it cannot be practically used for the acid-resisting film which has a monolayer of a low refractive index layer.

[0008]This invention tends to solve SUBJECT of the above conventional technologies. The refractive index of the purpose is dramatically low and a crack is not easily attached to

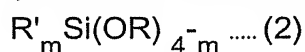
the surface of the low refractive index layer by scratch etc., Even if it prevents and adheres that there is no exfoliation of a low refractive index layer, and dirt, such as a fingerprint, sebum, sweat, and cosmetics, adheres on the surface of a low refractive index layer, it is providing the acid-resisting film which has a monolayer of the low refractive index layer it enables it to wipe off easily.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an aforementioned problem, an invention concerning claim 1, An organosilicon compound shown by a general formula (1), or the constituent A which consists of either of the polymers of this organosilicon compound. In a matrix which consists of a copolymer with an organosilicon compound shown by a general formula (2), or the constituent B which consists of either of the polymers of this organosilicon compound, Mean particle diameter of 0.5-200 nm, a low-refractive-index coating agent adding hollow silica particles of the refractive indices 1.44-1.34.

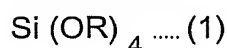


(However, R is an alkyl group)

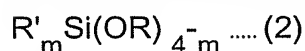


(However, R' is a fluoride content substituent, R is an alkyl group, and m is the number of substitution)

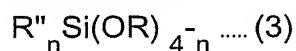
[0010] An organosilicon compound in which an invention concerning claim 2 is shown by a general formula (1), or the constituent A which consists of either of the polymers of this organosilicon compound. An organosilicon compound shown by a general formula (2), or the constituent B which consists of either of the polymers of this organosilicon compound. In a matrix which consists of a copolymer of an organosilicon compound furthermore shown by a general formula (3), or the constituent C which consists of either of the polymers of this organosilicon compound, Mean particle diameter of 0.5-200 nm, a low-refractive-index coating agent adding hollow silica particles of the refractive indices 1.44-1.34.



(However, R is an alkyl group)



(However, R' is a fluoride content substituent, R is an alkyl group, and m is the number of substitution)



(However, a substituent and R in which R'' has at least one of functional groups, such as a vinyl group or an amino group, an epoxy group, the Krol group, a meta-KURIROKISHI group, an acryloxy group, and an isocyanate group, are an alkyl group, and n is the number of substitution)

[0011] setting an invention concerning claim 3 to the low-refractive-index coating agent

according to claim 1 -- a mixed mole ratio of said constituent A and the constituent B -- mol % -- a table -- the bottom -- the time -- 50:50-99:1 -- it is -- things -- the feature -- carrying out .

[0012]setting an invention concerning claim 4 to the low-refractive-index coating agent according to claim 2 -- a mixed mole ratio of said constituent A, the constituent B, and the constituent C -- mol % -- a table -- the bottom -- the time -- 50-95:20-1:30-1 -- it is -- things - - the feature -- carrying out .

[0013]An invention concerning claim 5 is characterized by an addition of said hollow silica particles being 5 - 95wt% in the low-refractive-index coating agent according to any one of claims 1 to 4.

[0014]An invention concerning claim 6 is characterized by ranges of a refractive index of said coating agent being 1.40-1.34 in the low-refractive-index coating agent according to any one of claims 1 to 5.

[0015]An invention concerning claim 7 is an acid-resisting film having applied the low-refractive-index coating agent according to any one of claims 1 to 6, and providing a low refractive index layer on a transparent base material.

[0016]An invention concerning claim 8 provided a hard court layer between said transparent base material and a low refractive index layer in the acid-resisting film according to claim 7.

[0017]An invention concerning claim 9 consists of a polymer in which said hard court layer uses as the main ingredients a polyfunctional monomer which has a (meth)acryloyloxy group in the acid-resisting film according to claim 8.

[0018]An invention concerning claim 10 carried out the surface treatment of the field in which a low refractive index layer of said hard court layer is provided in the acid-resisting film according to claim 8 or 9.

[0019]An invention concerning claim 11 is characterized by said surface treatment being alkali treatment in the acid-resisting film according to claim 10.

[0020]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail. Drawing 1 is a sectional view showing one embodiment of the acid-resisting film of this invention. As shown in a figure, it is the acid-resisting film 1 at the time of forming the hard court layer 3 and the low refractive index layer 4 at least in one side on the transparent plastic film base material 2. Drawing 2 is an expanded sectional view of a low refractive index layer showing the composition by which the hollow silica particles 6 are added in the matrix 5 which consists of the low refractive index layer 4 of the acid-resisting film of this invention shown in drawing 1.

[0021]As the transparent plastic film base material 2, the substrate which consists of various organic high polymers can be raised. The substrate used as an optical member Usually, optical properties, such as transparency, a refractive index, and distribution, further -- the polyolefin system (polyethylene.) from a point of various physical properties, such as

shock resistance, heat resistance, and endurance polyester systems (polyethylene terephthalate.), such as polypropylene Polyamide systems, such as polyethylenenaphthalate (nylon 6, Nylon 66, etc.), Polystyrene, polyvinyl chloride, polyimide, polyvinyl alcohol, ethylene vinyl alcohol, an acrylic, cellulose types (triacetyl cellulose, diacetyl cellulose, cellophane, etc.), etc. consist of a copolymer of these organic high polymers, etc.

[0022]The thing which made the organic high polymer which constitutes these transparent plastic film base materials contain a publicly known additive agent, for example, a spray for preventing static electricity, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, lubricant, colorant, an antioxidant, fire retardant, etc. can also be used. As this transparent plastic film base material, a monolayer or the thing which laminated two or more organic high polymers may be used. Although the thickness in particular is not limited, its 70-200 micrometers are preferred.

[0023]The hard court layer 3 can raise the hardness on the surface of a transparent plastic substrate, and can prevent the crack which the load of a pencil etc. requires and which is depended for scratching, and can control the crack generation of the antireflection layer by crookedness of a transparent plastic film base material, and can improve the mechanical strength of an acid-resisting film. A hard court layer consists of polymer which uses as the main ingredients the polyfunctional monomer which contains two or more (meth)acryloyloxy groups in one molecule. As a polyfunctional monomer, 1, 4-butanediol di(meth)acrylate, 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, neopentyl glycol (meta) acrylate, Ethylene glycol di(meth)acrylate, triethylene glycol di(meth)acrylate, Tori propyleneglycol di(meth) acrylate, dipropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 3-methylpentane JIORUJI (meta) acrylate, diethylene-glycol screw beta-(meth)acryloyloxy pro pinnate, Trimethylolethane tri(meth) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Penta ERIS RITORUTORI (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Tori (2-hydroxyethyl) isoSHIANETOJI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, 2,3-bis(meth)acryloyloxyethyl oxymethyl [2.2.1] heptane, Poly 1,2-swine JIENJI (meta) acrylate, 1, 2-screw (meth) acryloyloxy methylhexane, nona ethylene glycol di(meth)acrylate, Tetradecane ethylene glycol di(meth)acrylate, 10-Deccan diol (meta) acrylate, 3,8-bis(meth)acryloyl oxymethyl tricyclo [5.2.10] Deccan, Hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, 2,2-bis(4-(meth) acryloyloxy diethoxyphenyl)propane, 1,4-bis(meth)(acryloyl oxymethyl) cyclohexane, Hydroxy pivalate ester neopentyl glycol di(meth)acrylate, bisphenol A diglycidyl ETERUJI (meta) acrylate, EBOKISHI conversion bisphenol A di(meth)acrylate, etc. can be mentioned. Only one kind may be used for polyfunctional monomer and it may use two or more kinds together. If it is required and is, it can use together with a monofunctional monomer and copolymerization can be carried out. As for a hard court layer, it is more preferred that a transparent plastic film base material and a refractive index are equivalent, or approximate. Light diffusibility processing generally called an anti glare can be performed by carrying out mixture dispersion of inorganic matter with a mean particle diameter of 0.01-

3 micrometers or the organic matter particles into said hard court layer, and making the shape of surface type uneven. Especially if these particles are transparent, it is not limited, but a low refractive index material is preferred and oxidized silicon and magnesium fluoride are preferred at stability, heat resistance, etc. If there are not less than 3 micrometers of thickness, it will become sufficient intensity, but the range of 5-7 micrometers is preferred from transparency, coating accuracy, and handling.

[0024]Before carrying out coating of the low-refractive-index coating agent of this invention on a hard court layer, it is required to perform a surface treatment. By performing a surface treatment, the adhesion of a hard court layer and a low refractive index layer can be raised. As a surface treatment of a hard court layer, a high-frequency-discharge plasma process, an electron beam method, the ion beam method, vacuum deposition, sputtering process, an alkali treatment method, an acid treatment method, a corona treatment method, an atmospheric pressure glow-discharge-plasma method, etc. can be mentioned. In particular, alkali treatment is effective. As an alkaline aqueous solution used for an alkali treatment method, solution, such as sodium hydroxide and a potassium hydrate, the alkaline aqueous solution which added various organic solvents, such as alcohol, to them further, etc. can be mentioned, for example. When sodium hydroxide solution is used for example, as for the conditions of alkali treatment, it is desirable to use it as solution of the concentration of 0.1-10N, and they are still more desirable. [of the concentration which is 1-2N] 0-100 ** of temperature of an alkaline aqueous solution is 20-80 ** preferably. The time of alkali treatment is 0.1 to 1 hour preferably for 0.01 to 10 hours.

[0025]As an organosilicon compound expressed with general formula (1) $\text{Si}(\text{OR})_4$ (however, R is an alkyl group) used by the coating agent which forms said low refractive index layer, they are $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, and $\text{Si}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, etc. can be illustrated, independently, two or more kinds may be combined and they may be used.

[0026]General formula (2) $\text{R}'_m\text{Si}(\text{OR})_{4-m}$ used by the coating agent which forms said low refractive index layer. As an organosilicon compound expressed with (however, R' is a fluoride content substituent, R is an alkyl group, and m is the number of substitution), $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, etc. can be

illustrated, independently, two or more kinds may be combined and they may be used.

[0027]General formula (3) $R''_n Si(OR)_{4-n}$ used by the coating agent which forms said low refractive index layer. however, R'' -- a vinyl group or an amino group, an epoxy group, and the Krol group. the substituent and R which have at least one of functional groups, such as a meta-KURIROKISHI group, an acryloxy group, and an isocyanate group, are an alkyl group -- n -- the number of substitution -- it is -- as the organosilicon compound expressed - a vinyl group content silicon compound [Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane], etc. Amino group content silicon compound [N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane], etc. Epoxy group content silicon compound [3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane], etc. Krol group content silicon compound [3-chloropropyltrimethoxysilane, 3-chloropropyl triethoxysilane], etc. Meta-KURIROKISHI group content silicon compound [3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-methacryloxypropyl triethoxysilane], etc. Acryloxy group content silicon compound [3-acryloxypropyltrimethoxysilane, 3-acryloxypropyltriethoxysilane], etc. Isocyanate group content silicon compound [3-isocyanate propyltrimethoxysilane, 3-isocyanate propyl triethoxysilane], etc. ** can be illustrated, independently, two or more kinds may be combined and they may be used.

[0028]An organosilicon compound expressed with the above-mentioned general formula (1) and a general formula (2), or the method of producing a copolymer using the polymer, Or the organosilicon compound further expressed with a general formula (3) to a general formula (1) and a general formula (2) or the method of producing a copolymer using the polymer, Although not limited in particular, as a catalyst which hits producing by hydrolysis, Publicly known chloride and oxalic acid, nitric acid, acetic acid, fluoric acid, formic acid, phosphoric acid, oxalic acid, ammonia, Aluminum acetate, dibutyltin laurate, an octylic acid tin compound, methanesulfonic acid, trichloromethanesulfonic acid, Para toluenesulfonic acid, triphloroacetic acid, etc. can be illustrated, independently, two or more kinds may be combined and they may be used.

[0029]Low-refractive-index-ization is attained by adding hollow silica particles in the matrix which comprises the above-mentioned organosilicon compound. Since hollow silica particles contain air inside, the refractive index of itself, As compared with the usual silica (refractive-index =1.46), remarkable low (refractive-index =1.44-1.34) hollow silica particles cover the surface with an organosilicon compound etc. for a porous silica particle, blockade the fine-pores entrance and are produced. When these hollow silica particles are added in a matrix, since this silica particle is hollow, a matrix cannot immerse it in the inside of a silica particle, and it can prevent the rise of a refractive index. That of the mean particle diameter of hollow silica particles is good within the limits of 0.5-200 nm. If this mean particle diameter becomes larger than 200 nm, in the surface of a low refractive index layer, by Rayleigh scattering, lights will be scattered about, it will look whitely and that transparency will fall. It is become easy to condense hollow silica particles that this mean

particle diameter is less than 0.5 nm.

[0030] Said coating solution is usually diluted and applied to a volatile solvent. Although the thing in particular used as a diluent solvent is not limited, it takes into consideration the stability of a constituent, the wettability to a hard court layer, volatility, etc., Alcohols, such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol, and 2-methoxyethanol, Ketone, such as acetone, methyl ethyl ketone, and methyliso butyl, methyl acetate, Ether, such as ester species, such as ethyl acetate and butyl acetate, and diisopropyl ether, Glycols, such as ethylene glycol, propylene glycol, and hexylene glycol. Glycol ether, such as ethylcellosolve, butyl cellosolve, ethylcarbitol, and butylcarbitol. Aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as hexane, heptane, and octane, halogenated hydrocarbon, benzene, toluene, and xylene, N-methyl pyrrolidone, dimethylformamide, etc. are mentioned. Not only one kind but a solvent can be used as two or more kinds of mixtures.

[0031] said low-refractive-index coating agent -- a wet coating method (the dip-coating method.) The spin coating method, the flow coating method, a spray coating method, The roll coating method, the gravure-roll-coating method, an exhaust air doctor coating method, The Praed coating method, a wire doctor coating method, a knife coating method, A reverse coating method, the transfer roll coating method, the micro gravure coating method, Coating is carried out on the hard court layer which performed the surface treatment with a kis coating method, the cast coating method, a slot orifice coating method, the calender coating method, a die coating method, etc. The solvent in a coat is volatilized by stoving after coating, after that, heating, humidification, UV irradiation, electron beam irradiation, etc. are performed, and a coat is stiffened. The refractive index of the low refractive index layer formed using the low-refractive-index coating agent of this invention, It is a value lower than which refractive index of said transparent plastic film base material and a hard court layer, and as for the thickness (d) of this low refractive index layer, when the refractive index of a low refractive index layer is set to n, it is preferred that it is $nd = \lambda/4$.

[0032]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is described in detail, this invention is not limited to the following example.

[0033] <Example 1> (formation of a hard court layer) The TAC film (80 micrometers in thickness) was used as a transparent plastic film base material. The coating liquid for hard court layers was adjusted using dipentaerythritol hexaacrylate and pentaerythritol tetraacrylate. The hard court layer was formed by applying this coating liquid for hard court layers by 5 micrometers of thickness on a TAC film using the micro photogravure method, and doing the 10 sec. exposure of the metal halide lamp of 120W from the distance of 20 cm.

(Surface treatment) The TAC film in which the above-mentioned hard court layer was formed was immersed in the 1.5N-NaOH aqueous solution heated at 50 °C for 2 minutes, alkali treatment was performed, after rinsing, after that, at the room temperature, it is immersed in 0.5wt%-H₂SO₄ solution for 30 seconds, it was neutralized, and rinsing and

desiccation were performed.

(Production of a low refractive index layer) As opposed to the matrix which mixed 95-mol% and $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ for $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ at 5-mol%, the hollow silica particles of the mean particle diameter of 60 nm, and the refractive index 1.36 -- 50wt% -- it added and the low-refractive-index coating agent which used 1.0 N-HCl for the catalyst was produced. The low refractive index layer was formed by using the micro photogravure method, applying a coating solution by 100 nm of thickness on the TAC film in which the hard court layer which performed the above-mentioned surface treatment was formed, and performing desiccation for 1 minute at 120 **.

[0034]<Example 2> Formation of a hard court layer and a surface treatment are the same as that of Example 1.

(Production of a low refractive index layer) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (A), As opposed to three kinds of matrices which set mixed mol % of $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (B) to 20:80, 80:20, and 95:5, the hollow silica particles of the mean particle diameter of 60 nm, and the refractive index 1.36 -- 50wt% -- it added and three kinds of low-refractive-index coating agents which used 1.0 N-HCl for the catalyst were produced. The low refractive index layer was formed by using the micro photogravure method, applying by 100 nm of thickness on the TAC film base with a hard court layer which performed alkali treatment produced above, and performing desiccation for 1 minute at 120 **. The low refractive index layer was formed by using the micro photogravure method, applying respectively three kinds of low-refractive-index coating agents by 100 nm of thickness on the TAC film in which the hard court layer which performed the same surface treatment as Example 1 was formed, and performing desiccation for 1 minute at 120 **.

[0035]<Example 3> Formation of a hard court layer and a surface treatment are the same as that of Example 1.

(Production of a low refractive index layer) As opposed to the matrix which mixed 95-mol% and $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ for $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ at 5-mol%, Four kinds of low-refractive-index coating agents which used 1.0 N-HCl for the catalyst for four kinds which made the addition of the hollow silica particles of the mean particle diameter of 60 nm and the refractive index 1.36 5, 10, 50, and 75wt% were produced. The low refractive index layer was formed by using the micro photogravure method, applying respectively four kinds of low-refractive-index coating agents by 100 nm of thickness on the TAC film in which the hard court layer which performed the same surface treatment as Example 1 was formed, and performing desiccation for 1 minute at 120 **.

[0036]<Example 4> Formation of a hard court layer and a surface treatment are the same as that of Example 1.

(Production of a low refractive index layer) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 90-mol%, As opposed to the matrix which mixed 5-mol% and $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ for $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ at 5-

mol%, the hollow silica particles of the mean particle diameter of 60 nm, and the refractive index 1.36 -- 30wt% -- it added and the low-refractive-index coating agent which used 1.0 N-HCl for the catalyst was produced. The low refractive index layer was formed by using the micro photogravure method, applying a coating solution by 100 nm of thickness on the TAC film in which the hard court layer which performed the above-mentioned surface treatment was formed, and performing desiccation for 1 minute at 120 **.

[0037]<Comparative example 1> Formation of a hard court layer and a surface treatment are the same as that of Example 1.

(Production of a low refractive index layer) 95-mol% and $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ was mixed for $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ at 5-mol%, and the low-refractive-index coating agent which used 1.0 N-HCl for the catalyst was produced. The low refractive index layer was formed by using the micro photogravure method, applying a low-refractive-index coating agent by 100 nm of thickness on the TAC film in which the hard court layer which performed the same surface treatment as Example 1 was formed, and performing desiccation for 1 minute at 120 **.

[0038]<Comparative example 2> Formation of a hard court layer and a surface treatment are the same as that of Example 1.

(Production of a low refractive index layer) as opposed to the matrix which made $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 100-mol% -- the hollow silica particles of the mean particle diameter of 60 nm, and the refractive index 1.36 -- 50wt% -- it added and the low-refractive-index coating agent which used 1.0 N-HCl for the catalyst was produced. The low refractive index layer was formed by using the micro photogravure method, applying a low-refractive-index coating agent by 100 nm of thickness on the TAC film in which the hard court layer which performed the same surface treatment as Example 1 was formed, and performing desiccation for 1 minute at 120 **.

[0039]<Comparative example 3> Formation of a hard court layer and a surface treatment are the same as that of Example 1.

(Production of a low refractive index layer) as opposed to the matrix which made $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 100-mol% -- the hollow silica particles of the mean particle diameter of 60 nm, and the refractive index 1.36 -- 10wt% -- it added and the low-refractive-index coating agent which used 1.0 N-HCl for the catalyst was produced. The low refractive index layer was formed by using the micro photogravure method, applying a low-refractive-index coating agent by 100 nm of thickness on the TAC film in which the hard court layer which performed the same surface treatment as Example 1 was formed, and performing desiccation for 1 minute at 120 **.

[0040]In the above-mentioned example and a comparative example, a result (Tables 1-3) is indicated below to be a various-physical-properties valuation method.

(a) Optical property (a)-1 reflectance measurement : after rubbing the film plane with the

sandpaper and applying a lusterless black paint, the reflectance of one side in 5 degrees of incidence angles of light with a wavelength of 550 nm was measured.

[0041](b) Antifouling property (b)-1 angle-of-contact measurement : angle-of-contact meter [CA-X type: Using] made from Harmony Interface Science, the drop with a diameter [ϕ] of 1.8mm was made from dryness (20 ** -65%RH) to the needle tip, this was contacted on the surface of the substrate (solid), and the drop was made. An angle of contact is an angle which the tangent to the fluid surface and solid surface in the point which touches a solid and a fluid make, and it defined by the angle of the direction containing a fluid. Distilled water was used for the fluid.

(b)-2 wiping nature of an oily pen: It is a nonwoven fabric made from cellulose about the oily pen adhering to a base material surface. It wiped off by [BEMCOT M-3:Asahi Chemical Co., Ltd. make], and the visual judgment was performed for the ease of the ability to take. A judging standard is shown below.

O : an oily pen can be wiped off thoroughly.

** : The remains of wiping of an oily pen remain.

x : An oily pen cannot be wiped off.

(b)-3 wiping nature of a fingerprint: It is a nonwoven fabric made from cellulose about the fingerprint adhering to a base material surface. It wiped off by [BEMCOT M-3:Asahi Chemical Co., Ltd. make], and the visual judgment was performed for the ease of the ability to take. A judging standard is shown below.

O : a fingerprint can be wiped off thoroughly.

** : The remains of wiping of a fingerprint remain.

x : The remains of wiping of a fingerprint spread and it cannot wipe off.

[0042](c) Mechanical strength (c)-1 abrasion-proof nature : it is steel wool about a base material surface. It ground against 250 g/cm² 20 times by [the product made from Bonn Starr #0000:Japan Steel wool], and the visual judgment was performed for the existence of the crack (steel wool examination). A judging standard is shown below.

O : a crack cannot be checked.

** : A several crack can be checked.

x : Many cracks can check.

(c)-2 adhesion: They are after 100 1 mm-square cut and an adhesion cellophane tape about a base material surface. The visual judgment was performed for the existence of exfoliation by [24 mm of industrial use width Scotch tape by Nichiban Co., Ltd. (registered trademark)] (crosscut tape peel test).

[0043]<Various-physical-properties evaluation result> It swerves from the evaluation result of Example 2 to Table 2, and swerves from the evaluation result of Example 3 to Table 3, and shifts to Table 1, and the evaluation result of Examples 1 and 3 and the comparative examples 1 and 2 is shown in it.

[0044]

[Table 1]

実施例	光学特性	防汚性			機械強度	
	反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスハッチテープ ピール試験)
実施例1	0.83	109.8	○	○	○	0/100
実施例4	1.35	109.8	○	○	○	0/100
比較例1	1.78	108.8	○	○	○	0/100
比較例2	1.00	34.6	×	×	○	0/100
比較例3	2.19	78.5	×	×	○	0/100

[0045]

[Table 2]

実施例2	A	B	光学特性	防汚性			機械強度	
			反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスハッチテープ ピール試験)
	20	80	0.32	108.9	○	○	×	48/100
	80	20	0.65	109.8	○	○	△	10/100
	95	5	0.83	109.8	○	○	○	0/100

[0046]

[Table 3]

実施例3	中空シリカ 微粒子 添加量 (wt%)	光学特性	防汚性			機械強度	
		反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン 拭き取り性	指紋 拭き取り性	耐擦傷性 (スチール試験)	密着性 (クロスハッチテープ ピール試験)
	5	1.54	109.2	○	○	○	0/100
	10	1.41	109.8	○	○	○	0/100
	50	0.83	109.9	○	○	○	0/100
	75	0.71	110.3	○	○	△	10/100

[0047]

[Effect of the Invention] This invention provides the hard coat layer which becomes at least one side on a transparent plastic film base material from the polymer which uses a polyfunctional monomer as the main ingredients, Pretreat alkali treatment etc. and after that the surface on a hard coat layer in an organosilicon compound constituent, From forming the low refractive index layer which consists of a low-refractive-index coating agent containing hollow silica particles. A refractive index is dramatically low and a crack is not easily attached to the surface of the low refractive index layer by scratch etc., Even if it prevents and adheres that there is no exfoliation of a low refractive index layer, and dirt, such as a fingerprint, sebum, sweat, and cosmetics, adheres on the surface of a low refractive index layer, the acid-resisting film which has a monolayer of the low refractive index layer it enables it to wipe off easily is obtained.

[Translation done.]

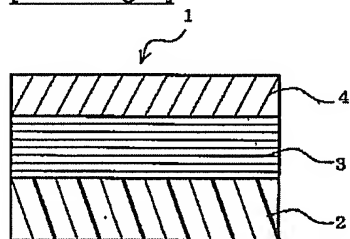
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

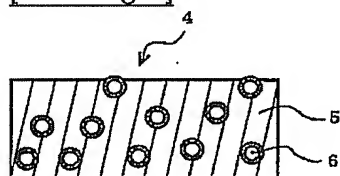
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]